



TITLE:

# ゴム状物質のガラス転移と結晶成長

AUTHOR(S):

宮本, 嘉久

---

CITATION:

宮本, 嘉久. ゴム状物質のガラス転移と結晶成長. 2004

ISSUE DATE:

2004-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/84868>

RIGHT:

学術雑誌掲載論文の抜き刷り、出版社に著作権許諾が得られていないため未掲載。

---

# ゴム状物質のガラス転移と結晶成長

---

(研究課題番号 13440123)

平成 13 年度～平成 15 年度科学研究費補助金  
(基盤研究 (B) (2))

## 研究成果報告書

京 都 大 学 図 書



1040940952

平成 16 年 5 月

附 属 図 書 館

研究代表者 宮 本 嘉 久

(京都大学大学院人間・環境学研究科・教授)

## はしがき

この報告書は「ゴム状物質のガラス転移と結晶成長」の課題の下に平成 13 ～ 15 年度に文部省科学研究費補助金（基盤研究(B)(2)）を受けて行われた研究成果をまとめたものである。

ガラス転移・結晶化の研究に温度以外の制御変数を導入することは、基礎的機構の解明や、制御する方法の開発に関して重要な知見が与える方法であると期待される。本研究では制御変数として一軸変形を、試料として架橋ゴムを採用した。ゴムは高温からゴム弾性、粘弾性、ガラスと高分子物質に典型的な状態変化を示し、これらの状態における静的・動的性質を調べるのに適した素材であるとともに、数百%までの大変形が可能で、流れないという架橋ゴムの性質はこの制御変数に対して大きな特長となる。

現象論の観点からは、ガラス転移や関連する現象は系の緩和時間と観測時間との時間尺度の交替と見ることができる。これらの現象は、凍結された構造・記憶をもつことによっても特徴づけられる。本研究ではガラスになる前の履歴を大きく変えたガラスを準備し、ガラス→ゴム転移における張力・歪の挙動を制御された方法により測定し記憶効果について調べた。また、線形の粘弾性モデルの自然な拡張として、物理的な経過時間を各時刻における系の緩和時間で測った「固有経過時間」を導入した現象論モデルを提案した。実験結果とこのモデルを用いた解析により、ガラス状態において記憶されているのは、ガラス化するときの 1 つまたは少数の秩序変数としてではなく、その『歴史』が記憶されていること、さらにガラスからゴム状態に戻る時その歴史が張力の回復として読み出されることを示した。

ゴム・粘弾性状態では伸長によって結晶化することが古くからよく知られている。高温で伸長すると、ゴム状態から、過冷却液体状態を経て、結晶化によって結晶・非晶混合状態へと変化し、引き続く収縮では応力-歪曲線にヒステリシスループを示して、融解の後、ゴム状態へと戻る。本研究では応力-歪曲線から結晶化・融解の情報を読み出し、解析を行った。架橋ゴムではクリープの影響が基本的には無視できるため、結晶化の速度論的解析に必要な、熔融状態と結晶状態との変形下での熱力学量の差を決定することができる。ゴムに限らず、高分子物質では変形を与えると多くの場合融解温度が上昇する。従来、融点の上昇は、変形による熔融状態でのエントロピー減少のためであると説明されてきたが、熱力学的には融点上昇は「結晶化によってゴムが伸びる」ことを示している。融解時の温度・張力関係についての実験結果から、融点上昇の主因や結晶化の速度論についての解析を行った。

本報告には架橋ゴムだけではなく高分子のガラス転移・結晶成長についての研究成果も収めた。

## 研究組織

研究代表者	宮本 嘉久 (京都大学人間・環境学研究科・教授)
研究分担者	深尾 浩次 (京都大学総合人間学部・助手、平成 13 年度)
研究分担者	田口 健 (京都大学人間・環境学研究科・助手、平成 14-15 年度)
海外研究協力者	SEKIMOTO Ken (Louis Pasteur 大学 物理学研究所・教授)
研究協力者	山尾 裕美 (京都大学人間・環境学研究科・大学院生)

## 研究経費配分額

	直接経費	間接経費	合計
平成 13 年度	7,800 千円	0 円	7,800 千円
平成 14 年度	5,400 千円	0 円	5,400 千円
平成 15 年度	1,700 千円	0 円	1,700 千円
<hr/>			
総 計	14,900 千円	0 円	14,900 千円

## 研究発表

### (1) 学会誌等 (太字の論文は後に掲載)

#### [ポリイソプレンゴムのガラス転移・結晶化]

##### 1. Memory Effect on the Glass Transition in Vulcanized Rubber

Phys. Rev. Lett., 88 (22), (2002) 225504

Y.Miyamoto, K.Fukao, H.Yamao and K.Sekimoto

##### 2. ゴムのガラス転移と記憶効果

高分子加工、51 no.6 (2002) 29-34

宮本嘉久、山尾裕美、関本謙

##### 3. Crystallization and Melting of Polyisoprene Rubber under Uniaxial Deformation

Macromolecules, 36, no.17, (2003) 6462-6471

Y.Miyamoto, H.Yamao and K.Sekimoto

##### 4. 一軸伸長におけるポリイソプレンゴムの結晶化と融解

日本ゴム協会誌、77 no.1 (2004) 12-17

宮本嘉久

#### [構造形成・結晶化]

##### 5. Crystal Growth of Polymers in Thin Films

Polymer, 42 (2001) 7443-7447

K.Taguchi, H.Miyaji, K.Izumi, A. Hoshino, Y.Miyamoto and R.Kokawa

- 6 . Molecular dynamics studies on local ordering in amorphous polyethylene  
J. Chem. Phys., 115 no.1, (2001) 560-566  
A.Koyama, T.Yamamoto, K.Fukao and Y.Miyamoto
- 7 . Molecular dynamics simulation of polymer crystallization from an oriented amorphous state  
Phys. Rev. E, 65 (5), (2002) 050801(R)-1 - 4  
A.Koyama, T.Yamamoto, K.Fukao and Y.Miyamoto
- 8 . Light scattering studies on crystallization in polyethylene terephthalate  
Polymer, 43, (2002) 7461-7465  
D.Tahara, K.Fukao and Y.Miyamoto
- 9 . Crystal growth of isotactic polystyrene in ultra thin films: Film thickness dependence  
J. Macromol. Sci., B41, nos.4-6, (2002) 1033-1042  
K.Taguchi, H.Miyaji, K.Izumi, A. Hoshino, Y.Miyamoto and R.Kokawa
10. Undulation of Lamellar Crystals of Polymers by Surface Stresses  
Macromolecules, 36, no.14, (2003) 5208-5213  
K.Taguchi, Y.Miyamoto, H.Miyaji and K.Izumi
11. Structure Formation from the Oriented Glassy states of Poly(Ethylene Terephthalate)  
J. Macromol. Sci., B42, nos.3-4, (2003) 717-732  
K.Fukao, A.Koyama, D.Tahara, Y.Kozono, Y.Miyamoto and N.Tsurutani
12. Molecular Dynamics Studies on Polymer Crystallization from a Stretched Amorphous State  
J. Macromol. Sci., B42, nos.3-4, (2003) 821-832  
A.Koyama, T.Yamamoto, K.Fukao and Y.Miyamoto
13. Morphology, Growth Rate, and Lamellar Thickness of Polymer Crystals  
J. Macromol. Sci., B42, nos.3-4, (2003) 867-874  
H.Miyaji, Y.Miyamoto, K.Taguchi, A.Hoshino, M.Yamashita, O.Sawanobori and A.Toda
14. SAXS study on structure formation from the uniaxially oriented glass in isotactic polypropylene  
Polymer, 45, no.5, (2004) 1413-1416  
S.Minami, N.Tsurutani, H.Miyaji, K.Fukao and Y.Miyamoto

[ガラス転移・その他]

15. Slow dynamics near glass transitions in thin polymer films  
Phys. Rev. E, 64 (1), (2001) 011803-1 - 9  
K.Fukao and Y.Miyamoto
16. Dynamics of  $\alpha$  and  $\beta$  processes in thin polymer films: Poly(vinyl acetate) and poly(methyl methacrylate)  
Phys. Rev. E, 64 (5), (2001) 051807-1 - 11  
K.Fukao, S.Uno, Y.Miyamoto, A.Hoshino and H.Miyaji
17. Relaxation dynamics in thin supported polymer films  
J. Non-Crystalline Solids, 307-310, (2002) 517-523  
K.Fukao, S.Uno, Y.Miyamoto, A.Hoshino and H.Miyaji
18. Pattern Formation by Rim Instability in Dewetting Polymer Thin Films  
ACS symposium series; 869, "Nonlinear Dynamics in Polymeric Systems",  
American Chemical Society, Oxford University Press, (2004) 186-198  
Y.Asano, A.Hoshino, H.Miyaji, Y.Miyamoto and K.Fukao

## (2) 口頭発表

1. 宮本嘉久・山尾裕美・深尾浩次・関本謙  
ゴムの変形とガラス転移・結晶化  
第50回高分子学会年次大会、大阪国際会議場(大阪)、2001.5.25、IIC22
2. 宇野忍・深尾浩次・星野聡孝・宮本嘉久・宮地英紀  
ポリメタクリル酸メチル薄膜の誘電緩和とダイナミクス  
第50回高分子学会年次大会、大阪国際会議場(大阪)、2001.5.24、IIF08
3. 宮地英紀・森純一・泉邦英・星野聡孝・宮本嘉久  
薄膜におけるポリエチレンオキサイドの結晶成長  
第50回高分子学会年次大会、大阪国際会議場(大阪)、2001.5.23、IC27
4. 田口健・宮地英紀・泉邦英・星野聡孝・宮本嘉久・粉川良平  
ポリスチレン超薄膜結晶成長に及ぼすメルトアニーリング効果  
第50回高分子学会年次大会、大阪国際会議場(大阪)、2001.5.23、IC26
5. K.Taguchi, H.Miyaji, K.Izumi, A.Hoshino, Y.Miyamoto and R.Kokawa  
Morphology of polystyrene single crystals in ultrathin films  
European Conference on Macromolecular Physics, Eger, Hungary, 2001.9.4. pp78
6. S.Minami, N.Tsurutani, H.Miyaji, K.Fuako and Y.Miyamoto  
Structure formation from uniaxially oriented glass in isotactic polypropylene  
European Conference on Macromolecular Physics, Eger, Hungary, 2001.9.3. P61
7. H.Miyaji, Y.Miyamoto, K.Taguchi, K.Hoshino and A.Toda  
Morphology and growth rate of polymer crystals  
European Conference on Macromolecular Physics, Eger, Hungary, 2001.9.3. P24
8. 小山暁・山本隆・深尾浩次・宮本嘉久  
高分子の局所的秩序化：分子動力学シミュレーション  
第50回高分子討論会、早稲田大学(東京)、2001.9.14、IIK05
9. 浅野祐司・深尾浩次・星野聡孝・宮地英紀・宮本嘉久  
高分子薄膜における界面不安定性と分子鎖拡散  
第50回高分子討論会、早稲田大学(東京)、2001.9.13、IIM15
10. 宮地英紀・宮本嘉久・戸田昭彦・田口健・星野聡孝  
高分子結晶の成長速度、ラメラ厚とモルフォロジー  
第50回高分子討論会、早稲田大学(東京)、2001.9.13、IIE03
11. 宮本嘉久・山尾裕美・深尾浩次・関本謙  
ゴムの変形とガラス転移  
日本物理学会 2001 年秋期大会、徳島文理大学(徳島)、2001.9.19、19pYE2
12. 小山暁・山本隆・深尾浩次・宮本嘉久  
配向非晶状態からの高分子結晶化：分子動力学シミュレーション  
第15回分子シミュレーション討論会、法政大学(東京)、2001.12.17、128L
13. Y.Miyamoto, H.Yamao and K.Sekimoto  
Glass Transition and Deformation in Crosslinked Rubber  
The Science and Technology of Polymer Assembly:  
The Global Strategy in 21st Century, Uji, 2002.1.31, pp69
14. K.Taguchi, H.Miyaji, K.Izumi, A.Hoshino, Y.Miyamoto, and R.Kokawa  
Effect of thickness on crystal growth in ultrathin isotactic polystyrene films  
The Science and Technology of Polymer Assembly:  
The Global Strategy in 21st Century, Uji, 2002.1.31, pp67



15. H.Yamao, K.Sekimoto and Y.Miyamoto,  
Glass transition and aging in rubber  
Okazaki Lectures (Asian Winter School), New Trends of Biochemical Physics,  
Okazaki Conference Center, Okazaki National Research Institutes, Okazaki, 2002.3.8, P9
16. 宮本嘉久・山尾裕美・関本謙  
ゴムの変形とガラスの記憶  
日本物理学会第 57 回年次大会、立命館大学（草津）、2002.3.27、27aXK-16
17. 浅野祐司・星野聡孝・宮地英紀・深尾浩次・宮本嘉久  
高分子薄膜の dewetting と界面不安定性  
第 51 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜(横浜)、2002.5.30、IIPg037
18. 宮本嘉久・山尾裕美・関本謙  
ゴムの変形と結晶化  
第 51 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜（横浜）、2002.5.29、IPg065
19. 深尾浩次・小山暁・田原大輔・小菌雄治・宮本嘉久・鶴谷直樹  
配向非晶状態からの PET の構造形成  
第 51 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜(横浜)、2002.5.29、IPh056
20. 小山暁・山本隆・深尾浩次・宮本嘉久  
配向非晶状態からの高分子結晶化分子動力学シミュレーション  
第 51 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜(横浜)、2002.5.29、IPg055
21. 沢登修・宮地英紀・星野聡孝・宮本嘉久・戸田昭彦  
1,4-t-ポリブタジエンの結晶成長速度とモルフォロジー  
第 51 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜(横浜)、2002.5.29、IPh036
22. 小菌雄治・宮本嘉久  
クレイズのガラス転移に及ぼす影響  
第 51 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜(横浜)、2002.5.29、IPf082
23. 田口健・宮地英紀・泉邦英・星野聡孝・宮本嘉久・粉川良平  
ポリスチレン超薄膜結晶成長に及ぼすメルトアニーリング効果 2  
第 51 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜(横浜)、2002.5.29、IPc069
24. A.Koyama, T.Yamamoto, K.Fukao and Y.Miyamoto  
Molecular Dynamics Studies on Polymer Crystallization from a Stretched Amorphous State  
International Symposium on Polymer Crystallization,  
Toray Conference Hall, Mishima, Sizuoka, 2002.06.11, pp188
25. H.Miyaji, Y.Miyamoto, K.Taguchi, A.Hoshino, Mi.Yamashita and A.Toda  
Morphology, Growth Rate and Lamellar Thickness of Polymer Crystals  
International Symposium on Polymer Crystallization,  
Toray Conference Hall, Mishima, Sizuoka, 2002.06.11, pp70
26. K.Fukao, A.Koyama, D.Tahara, Y.Kozono, Y.Miyamoto and N.Tsurutani  
Structure Formation of Polymers from the Oriented Glassy States  
International Symposium on Polymer Crystallization,  
Toray Conference Hall, Mishima, Sizuoka, 2002.06.11, pp54
27. Y.Miyamoto, H.Yamao and K.Sekimoto  
Crystallization and Glass Transition of Polyisoprene Rubber  
International Symposium on Polymer Crystallization,  
Toray Conference Hall, Mishima, Sizuoka, 2002.06.09, pp150

28. K.Taguchi, H.Miyaji, K.Izumi, A.Hoshino, Y.Miyamoto, and R.Kokawa  
Thickness Dependence of Crystal Growth in Ultrathin Polymer Films  
International Symposium on Polymer Crystallization,  
Toray Conference Hall, Mishima, Sizuoka, 2002.06.09, pp144
29. D.Tahara and Y.Miyamoto  
Light Scattering from a Polymer Spherulite in the Growth Process  
International Symposium on Polymer Crystallization,  
Toray Conference Hall, Mishima, Sizuoka, 2002.06.09, pp142
30. 山尾裕美・関本謙・宮本嘉久  
ガラス転移領域における架橋ポリイソプレンゴムのエージング  
第48回高分子研究発表会、兵庫県民会館（神戸）、2002.7.12、C-14、pp74
31. 小山暁・山本隆・深尾浩次・宮本嘉久  
配向非晶状態からの高分子冷結晶化分子動力学シミュレーション  
2002年度基研研究会「ソフトマターの物理学」、  
京都大学基礎物理学研究所(京都)、2002.07.16、P27
32. 山尾裕美・関本謙・宮本嘉久  
ガラス転移領域におけるゴムの変形  
2002年度基研研究会「ソフトマターの物理学」、  
京都大学基礎物理学研究所（京都）、2002.07.16、P17
33. 宮本嘉久・山尾裕美・関本謙  
ガラス転移における履歴と記憶  
2002年度基研研究会「ソフトマターの物理学」、  
京都大学基礎物理学研究所（京都）、2002.07.15、102
34. Y.Asano, H.Miyaji, K.Fukao and Y.Miyamoto  
Pattern formation by rim instability in dewetting polymer thin films  
224th ACS National Meeting, August 20, 2002, Boston, MA, POLY0719
35. A.Koyama, T.Yamamoto, K.Fukao and Y.Miyamoto  
Molecular Dynamics Studies on Polymer Cold Crystallization from an Oriented Amorphous State  
224th ACS National Meeting, August 18-22, 2002, Boston, MA, COMP0194
36. Y.Kozono and Y.Miyamoto  
Relationship between deformation and dynamic viscoelasticity in glassy polymers  
224th ACS National Meeting, August 18, 2002, Boston, MA, POLY0192
37. 宮本嘉久・山尾裕美・関本謙  
ゴムの変形と結晶化・融解  
第51回高分子討論会、九州工業大学(北九州)、2002.10.04、IIPd012
38. 沢登修・宮地英紀・星野聡孝・宮本嘉久・戸田昭彦  
1,4 trans-ポリブタジエンの結晶成長  
第51回高分子討論会、九州工業大学（北九州）、2002.10.04、IIPd010
39. 田原大輔・宮本嘉久  
成長過程における高分子球晶の光散乱  
第51回高分子討論会、九州工業大学(北九州)、2002.10.04、IIPb074
40. 小山暁・山本隆・深尾浩次・宮本嘉久  
高分子配向結晶化の分子動力学シミュレーション  
第51回高分子討論会、九州工業大学(北九州)、2002.10.04、IIPb072



41. 山尾裕美・関本謙・宮本嘉久  
架橋ゴムのガラス転移とエージング  
第 51 回高分子討論会、九州工業大学(北九州)、2002.10.04、IIIPa061
42. 小園雄治・宮本嘉久  
ガラス状高分子の塑性変形機構とガラス転移  
第 51 回高分子討論会、九州工業大学(北九州)、2002.10.04、IIIPb008
43. 田口健・宮本嘉久・小園雄治  
高分子薄膜における局所構造と熱的特性  
第 51 回高分子討論会、九州工業大学(北九州)、2002.10.03、IIPe037
44. 浅野祐司・深尾浩次・星野聡孝・宮地英紀・宮本嘉久  
高分子薄膜の dewetting と界面不安定性 II  
第 51 回高分子討論会、九州工業大学(北九州)、2002.10.03、IIPf034
45. 山尾裕美・関本謙・宮本嘉久  
ガラス転移領域でのゴムの一軸変形  
第 50 回レオロジー討論会、長岡グランドホテル(長岡)、2002.10.10、2C02
46. 宮本嘉久・山尾裕美・関本謙  
ガラス転移と記憶  
第 50 回レオロジー討論会、長岡グランドホテル(長岡)、2002.10.10、2C01
47. 小園雄治・宮本嘉久  
ガラス状高分子の変形と動的粘弾性の関係  
日本機械学会 M&M 2002 材料力学部門講演会、山口大学(宇部)、2002.10.14、429
48. 宮本嘉久・山尾裕美・関本謙  
ゴムのガラス転移と記憶  
第 19 回 C S C L 研究会、京都私学会館(京都)、2003.02.22
49. 小園雄治・田口健・宮本嘉久  
ガラス状高分子のクレイジングとガラス転移  
日本レオロジー学会第 30 周年記念年会、京大会館(京都)、2003.05.16、11
50. 宮本嘉久  
ゴムの結晶化とガラス転移  
ゴム技術フォーラム第 209 回月例会、日本ゴム協会(東部ビル)、2003.05.23
51. 武仲能子・宮地英紀・星野聡孝・宮本嘉久・A.TRACZ  
グラファイト(HOPG)上でのポリエチレンのエピタキシャル成長  
第 52 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場(名古屋)、2003.5.30、IIIF12
52. 小山暁・宮本嘉久  
一軸伸張における高分子鎖の応答  
第 52 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場(名古屋)、2003.5.29、IID22
53. 田口健・小園雄治・宮本嘉久  
クレイズにおける局所構造と熱解析  
第 52 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場(名古屋)、2003.5.29、IID21
54. 小園雄治・田口健・宮本嘉久  
ガラス状高分子のクレイジングとガラス転移  
第 52 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場(名古屋)、2003.5.29、IID20
55. 山尾裕美・宮本嘉久  
架橋ポリイソプレンゴムの一軸伸張とガラス転移  
第 52 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場(名古屋)、2003.5.29、IIE11

56. 田原大輔・宮本嘉久  
球晶成長シミュレーションと光散乱  
第 52 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場（名古屋）、2003.5.28、IC14
57. 宮本嘉久・山尾裕美  
一軸変形下でのゴムの結晶化と融解  
第 52 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場（名古屋）、2003.5.28、IC13
58. 沢登修・宮地英紀・星野聡孝・宮本嘉久・戸田昭彦  
1,4-t-トランスポリブタジエンのモルフォロジーと結晶成長  
第 52 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場（名古屋）、2003.5.28、IC12
59. 小藺雄治・田口健・宮本嘉久  
ガラス状高分子の脆性 - 延性転移  
第 51 回レオロジー討論会、奈良コンベンションビュロー（奈良）、2003.09.18、2B03
60. 宮本嘉久・山尾裕美・関本謙  
ゴムのガラス転移と記憶効果  
日本物理学会 2003 年秋季大会シンポジウム「スピングラスの非平衡ダイナミクスとその周辺」  
岡山大学（岡山）、2003.09.21、21pWD9
61. 梶岡寛・宮地英紀・星野聡孝・宮本嘉久・戸田昭彦・彦坂正道  
高分子リング球晶における微結晶集合体の構造  
日本物理学会 2003 年秋季大会、岡山大学（岡山）、2003.09.20、20pWE3
62. 宮本嘉久・山尾裕美・関本謙  
一軸伸長におけるゴムの結晶化  
第 52 回高分子討論会、山口大学（山口）、2003.09.25、IIM15
63. 田原大輔・宮本嘉久  
球晶成長シミュレーションと光散乱  
第 52 回高分子討論会、山口大学（山口）、2003.09.25、IIPd044
64. 梶岡寛・宮地英紀・星野聡孝・宮本嘉久・戸田昭彦・彦坂正道  
高分子バンド球晶の欠陥構造  
第 52 回高分子討論会、山口大学（山口）、2003.09.25、IIPd042
65. 浅野祐司・星野聡孝・宮地英紀・深尾浩次・宮本嘉久  
高分子薄膜の dewetting と界面不安定性[III]  
第 52 回高分子討論会、山口大学（山口）、2003.09.25、IIG09
66. 田口健・宮本嘉久・宮地英紀・泉邦英  
フォールド応力によるラメラ晶波状変異構造  
第 52 回高分子討論会、山口大学（山口）、2003.09.25、IIM02
67. 小山暁・宮本嘉久  
外場に対する鎖状高分子の応答ー分子動力学シミュレーション  
第 52 回高分子討論会、山口大学（山口）、2003.09.24、IL16
68. 武仲能子・宮地英紀・星野聡孝・宮本嘉久・A.TRACZ・J.JESZKA・I.KUCINSKA  
グラファイト（HOPG）上でのポリエチレンエピタキシャル成長の界面構造  
第 52 回高分子討論会、山口大学（山口）、2003.09.24、IM10
69. Y.Miyamoto, H.Yamao and K.Sekimoto  
History Memorized on Glass Transition  
3rd International Symposium,  
'Slow Dynamics in Complex Systems', Sendai, Japan 08 Nov. 2003, GTE-P15.

70. A.Koyama, T.Yamamoto, K.Fukao and Y.Miyamoto  
Chain Dynamics on Polymer Crystallization from a Stretched Amorphous State:  
A Molecular Dynamics Simulation  
3rd International Symposium,  
'Slow Dynamics in Complex Systems', Sendai, Japan 08 Nov. 2003, PDC-P9.
71. 田口健・小菌雄治・宮本嘉久  
高分子降伏過程に伴う塑性変形領域の局所熱解析  
第 39 回熱測定討論会、広島大学学士会館（東広島）、2003.11.13、1C15000
72. 宮本嘉久  
一軸伸長下でのゴムの結晶化と融解  
21 世紀 COE「京都大学化学連携研究教育拠点」、  
「エラストマーにおけるナノ構造と物性の評価」、化学研究所（宇治）、2003.11.14
73. 小山暁・宮本嘉久  
コイルの形状異方性とダイナミクス：分子動力学シミュレーション  
第 9 回高分子計算機科学研究討論会、東工大百年記念館（東京）、2004.03.04、13
74. 梶岡寛・宮地英紀・星野聡孝・宮本嘉久・戸田昭彦・彦坂正道  
高分子球晶における微結晶集合体の構造 II  
日本物理学会第 59 回年次大会、九州大学箱崎キャンパス（福岡）、2004.03.29、29pWA-5
75. 宮本嘉久・関本謙  
ガラス転移領域における緩和への履歴効果  
日本物理学会第 59 回年次大会、九州大学箱崎キャンパス（福岡）、2004.03.28、28pWE-4
76. 梶岡寛・星野聡孝・宮本嘉久・戸田昭彦・彦坂正道  
高分子球晶内の微結晶の分岐構造  
第 53 回高分子学会年次大会、神戸国際会議場（神戸）、2004.5.25、IPa053
77. 宮本嘉久・関本謙  
ガラス転移領域でのゴムの変形と緩和  
第 53 回高分子学会年次大会、神戸国際会議場（神戸）、2004.5.26、IIPb072
78. 武仲能子・星野聡孝・宮本嘉久・A.TRACZ・J.JESZKA・I.KUCINSKA  
グラファイト（HOPG）上でのポリエチレンのエピタキシャル成長 [II]  
第 53 回高分子学会年次大会、神戸国際会議場（神戸）、2004.5.27、IIIPc049
79. 梶岡寛・宮地英紀・星野聡孝・宮本嘉久・戸田昭彦・彦坂正道  
高分子球晶内の微結晶の分岐構造  
高分子物理学研究会--構造形成から物性まで--、瑞宝園（神戸）、2004.5.27、P1
80. 武仲能子・宮地英紀・星野聡孝・宮本嘉久・A.TRACZ・J.JESZKA・I.KUCINSKA  
グラファイト（HOPG）上でのポリエチレンのエピタキシャル成長  
高分子物理学研究会--構造形成から物性まで--、瑞宝園（神戸）、2004.5.27、P14
81. 田原大輔・宮本嘉久  
球晶成長シミュレーションと光散乱  
高分子物理学研究会--構造形成から物性まで--、瑞宝園（神戸）、2004.5.27、P9
82. 小山暁・宮本嘉久  
高分子の部分鎖のダイナミクス：分子動力学シミュレーション  
高分子物理学研究会--構造形成から物性まで--、瑞宝園（神戸）、2004.5.27、P16

## 研究成果

ゴム状物質のガラス転移と結晶成長についての研究結果を以下に要約し、関連する研究も含め後に印刷発表成果としてまとめる。ポリイソプレンゴムを素材として温度・応力・歪を制御パラメータとしたガラス転移、結晶成長の研究を行った。

最近の実験的・数値的研究からガラス転移現象の解明には、温度以外のパラメータを制御して、系の応答を観測することが有効な方法であると認識されてきた。本研究では温度に加え、歪/応力を制御パラメータとして、大変形が可能でマクロな流動が生じない系としてのゴム状物質を主な実験対象として、ガラス転移についての実験的・理論的研究を行った。また凍結構造をもつ系のダイナミクスを記述する共通の数理構造についても考察した。線形粘弾性を自然に拡張した現象論モデル方程式を提案し、架橋ゴムのガラス転移についての実験結果と合わせ、ガラス状態は1つまたは少数の状態変数によって記述されるのではなく、ガラス化する前の「履歴」によって記述されることを示した。このモデルでは温度・歪が履歴をもつ場合、各時刻での温度・歪で決まる緩和時間で記述されるだけの緩和が、線形のレオロジーモデルに基づいて進行することを仮定し、記憶効果は緩和関数の関数形が温度・歪に依存しない（時間スケール性をもつ）こと、および緩和関数が単一指数関数ではないことに起因することを示した。

結晶化についての研究では、イソプレンゴムの一軸変形における温度・公称応力・伸長比・変形速度関係の測定から結晶化と融解についての情報を読み取る実験・解析方法を提案した。融解温度の伸長による上昇は変形による溶融状態でのエントロピー減少によるものではなく、主として融解における収縮に必要な仕事に起因することを示した。結晶化速度は、一定温度では張力増加とともに単調に増加するが、一定張力では結晶化温度に対して極大を示す。結晶化開始時の温度・伸長比・変形速度の関係を単純化した速度論モデルより解析し実験結果を再現し、融解および結晶化について提案した考え方が妥当であることを示した。